

## MACHINE PREPARED TRANSLATION OF JP 7-082260

### DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the gamma-butyrolactone which is a compound useful as synthetic powder, such as a solvent and pyrrolidones, especially about the manufacturing method of lactone.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many proposals are made about the approach for hydrogenating dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, and manufacturing lactone conventionally.

[0003] for example, in a U.S. Pat. No. 3,957,827 number the approach of hydrogenating by the reaction temperature of 100 degrees C, and pressure 150psi (10.5kg/cm<sup>2</sup>G), using RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as a catalyst -- moreover, in a U.S. Pat. No. 4,485,246 number The reaction temperature of 100 degrees C and the approach of hydrogenating by pressure 150psi using RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and triethylamine as a catalyst further An octyl phosphine and an organic acid are made to live together in Ru(acac)<sub>3</sub>, and the approach of hydrogenating by the reaction temperature of 200 degrees C and the pressure G of 30kg/cm<sup>2</sup> is indicated by JP,64-25771,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach of a U.S. Pat. No. 3,957,827 number, catalytic activity is low and needs long duration (10 hours) for a reaction. Moreover, by the approach of a U.S. Pat. No. 4,485,246 number, since the hydrochloride generated from the ruthenium chloride complex to be used and triethylamine precipitates, the removal actuation is required, and when reacting by the homogeneous system, reaction actuation becomes complicated. Furthermore, it is necessary to prepare catalytic liquid separately in an argon gas ambient atmosphere, and the approach of JP,64-25771,A takes complicated reaction actuation. Then, the purpose of this invention is to offer the approach of manufacturing lactone by high activity and high yield, without performing complicated reaction actuation in hydrogenating the dicarboxylic acid of a raw material by the liquid phase homogeneous system.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, as a result of inquiring wholeheartedly, in the reaction which hydrogenates dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, by making an organic diphosphine compound live together for a ruthenium catalyst, this invention persons find out the process of the lactone which gives high yield in high activity, without needing complicated reaction actuation, and came to complete this invention.

[0006] That is, in hydrogenating dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, this invention relates to the process of the lactone characterized by hydrogenating under coexistence of an organic diphosphine compound using a ruthenium catalyst.

Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0007] In this invention, dicarboxylic acid is used as a raw material. Although there is especially no limit in dicarboxylic acid, the dicarboxylic acid of 4 to 10 is suitably used for a carbon number. Specifically, a maleic acid, a succinic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a methyl succinic acid, a glutaric acid, etc. are mentioned. A maleic acid and a succinic acid are used more preferably among these, and gamma-butyrolactone can be obtained by high yield in this case.

[0008] Moreover, if the dicarboxylic acid which is a raw material has the the same hydrogenation product, two or more kinds may be used, and they may be mixed by what kind of ratio.

[0009] A ruthenium catalyst is used in this invention. Although there is especially no limit in a ruthenium catalyst, various kinds of inorganic compounds, organic compounds, or complex compounds of a ruthenium etc. can be used. concrete -- ruthenium chloride and bromination -- a ruthenium and an iodation ruthenium -- Chelate compounds, such as organic-acid salts, such as inorganic-acid salts, such as a nitric-acid ruthenium, and an acetic-acid ruthenium, and a tris (acetylacetone) ruthenium, A dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro tris (triphenyl phosphine) hydride ruthenium, A dichloro tetrakis (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro dicarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, Organic phosphine complex compounds, such as a tricarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro hydride carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, and a bis(tri-n-butyl phosphine) tricarbonyl ruthenium, etc. are raised.

[0010] Furthermore, carbonyl complex compounds, such as tetra-carbonyl ruthenium acid 2 potassium, a PENTA carbonyl ruthenium, a dibromo tricarbonyl ruthenium, DOTEKA carbonyl triruthenium, a tetra-HIDORI dodecacarbonyl ruthenium, a tetra-carbonyl dihydrido ruthenium, OKUTADEKA carbonyl hexa ruthenium acid JISESHIUMU, and undeca carbonyl hydride triruthenium acid tetra-phenyl phosphonium, etc. are mentioned.

[0011] The 100 mols of the range of  $1 \times 10^{-3}$  to ten mols of the amount of the ruthenium catalyst used are preferably good from  $1 \times 10^{-5}$  as a ruthenium in 1l. of reaction solutions.

[0012] This invention is characterized by using an organic diphosphine compound with a ruthenium catalyst. Although there are what an organic diphosphine compound configures depending on a ruthenium catalyst, and a thing which carries out ligand exchange, even if it uses such an organic diphosphine compound, it does not interfere at all. Therefore, may compound and use a ruthenium organic diphosphine complex in reaction mixture if needed, and a ruthenium catalyst and an organic diphosphine compound are made to react beforehand by the well-known approach, and even if it compounds and uses a ruthenium organic diphosphine complex, it does not interfere. Of course, it cannot be overemphasized that it is good to also have made the ruthenium catalyst and the organic diphosphine compound live together in the system of reaction

with a raw material.

[0013] If, as for the organic diphosphine compound used by this invention, two phosphine atoms are contained in intramolecular, there is especially no limit and it can use the organic diphosphine compound of various kinds of aliphatic series and aromatic series. Specifically 1, 2-bis(dimethyl phosphino) ethane, 1, 2-bis(diphenyl phosphino) ethane, 1, 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, 4-bis(diphenyl phosphino) butane, Bis(diphenyl phosphino) alkanes, such as a 1, 5-bis(diphenyl phosphino) pentane, 1, and 6-bis(diphenyl phosphino) hexane A - bis(diphenyl phosphino) ferrocene, and 1 and 1', 1'-bis(JITORIRU phosphino) ferrocene, 1-(1', 2-bis(diphenyl phosphino) ferro SENIRU) ethanol, Bis-diaryl phosphino ferrocenes, such as 1-(1', 2-bis(diphenyl phosphino) ferro SENIRU) ethyl acetate and 1-(1', 2-bis(diphenyl phosphino) ferro SENIRU) dimethyl aminoethane, are raised.

[0014] Furthermore, 2, 3-bis(diphenyl phosphino) bicyclo [2.2.1] hept-5-en, 1, a 2-bis(diphenyl phosphino methyl) cyclohexane, 1, the 4-screw (diphenyl phosphino) -2, 3-butanediol, 2, 3-O-isopropylidene -2, 3-butanediol, 2, the 2'-screw (diphenyl phosphino) -1, 1'-binaphthyl (abbreviated name: BINAP), 1 -(t-butoxycarbonyl)- A pyrrolidine, a 2-diphenyl phosphino methyl-pyrrolidine, a 4-diphenyl phosphino-pyrrolidine, etc. are mentioned. Among these, a 1, 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, 4-bis(diphenyl phosphino) butane, 1, and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene is used preferably. Moreover, these organic diphosphine can be used combining a kind or two sorts or more.

[0015] The 100 mols of the amount of the organic diphosphine compound used by this invention are preferably used from 0.1 in 0.5 to 50 mols still more preferably to one mol of ruthenium catalysts. When addition effectiveness sufficient in less than 0.1 mols may not be discovered and 100 mols are exceeded, there is a possibility that activity may fall remarkably.

[0016] In the approach of this invention, as for dicarboxylic acid, it is desirable to present a reaction, after making it dissolve in a solvent. If it does not react with a substrate as a solvent and does not react to a hydrogenation reaction with the lactone which is inactive and is a product further, there will be especially no limit. For example, diethylether, dimethoxyethane, a jig lime, a TORIGU lime, Ether, such as tetraglyme, a tetrahydrofuran, and dioxane, Aliphatic hydrocarbon, such as n-hexane and a cyclohexane, benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as ethylbenzene, a cumene, and diisopropylbenzene, Ureas, such as amides, such as lactone, such as gamma-butyrolactone, 2-pyrrolidone, and N-methyl pyrrolidone, N and N, N', and - tetramethylurea, and N'N, N'-dimethyl imidazo RIJION, are mentioned. If the amount of the solvent used is extent which a raw material dissolves in reaction temperature, it will not be limited at all.

[0017] The reaction by the approach of this invention is carried out under warming and hydrogen pressurization. Especially a limit may not be in the reaction approach and you may be which reaction approach of a circulation type, a batch process, or a half-batch process. As for reaction temperature, 50-230-degree C 120-220 degrees C are usually

chosen preferably. When reaction temperature is made higher than this, there is a possibility that a side reaction product may increase, and if temperature is conversely made lower than this, it will become disadvantageous in respect of a reaction rate. moreover, the pressure of hydrogen -- usually -- 10-150kg/cm<sup>2</sup>G -- 15-120kg/cm<sup>2</sup>G is chosen preferably. From this, with high pressure, it is unnecessary on equipment and economy, and with low voltage, a reaction rate becomes slow from this, and it becomes disadvantageous.

[0018] Although it is difficult to decide the range generally since reaction time changes by the method or the reaction approach of setup, such as temperature, a pressure, and the amount of catalysts, in a batch process and a half-batch process, 0.5 hours or more are usually required, and it is 1 - 8 hours preferably. Moreover, in a continuous system reaction, 0.1 - 8 hours of the residence time are good. Although it may be longer than this, a reaction advances enough within the limits of this. If shorter than this, a high invert ratio may not be obtained.

[0019]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not that by which this reaction is limited only to these examples hereafter although an example explains this reaction in more detail.

[0020] In addition, the notation used in front Naka of an example is as follows.

[0021]

(Raw material) MAC: Maleic acid SAC: Succinic acid (resultant) GBL:gamma-butyrolactone BDO:1,4-butanediol PAC: Propionic acid (catalyst) Ru: Dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium (diphosphine)

(1): 1, 4-bis(diphenyl phosphino) butane (2):1, 3-bis(diphenyl phosphino) propane (3):R-(+)-2, the 2'-screw (diphenyl phosphino) -1, 1'-binaphthyl (abbreviated name: R-(+)-BINAP)

(4): To the autoclave made from stainless steel of 110ml of 1 and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene (5):1-(1', 2-bis(diphenyl phosphino) ferro SENIRU) ethyl acetate examples 116mg [ of maleic acids ] (1mmol), and dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 2.9mg (0.003mmol), After teaching 1 and 4-bis(diphenyl phosphino) butane 2.6mg (0.006mmol) and tetraglyme 1ml and permuting the inside of a system enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 50kg/cm<sup>2</sup>G. The temperature up was carried out to 200 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 2 hours.

[0022] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, and reaction mixture was taken out after exhausting hydrogen. The gas chromatography analyzed reaction mixture. The reaction result was shown in Table 1.

[0023] It reacted like the example 1 instead of an example 21 and 4-bis(diphenyl phosphino) butane except having used 1 and 3-bis(diphenyl phosphino) propane 2.5mg

(0.006mmol). The result was shown in Table 1.

[0024] It reacted like the example 1 instead of an example 31 and 4-bis(diphenyl phosphino) butane except having used R-(+)-BINAP3.7mg (0.006mmol). The result was shown in Table 1.

[0025] It reacted like the example 1 instead of an example 41 and 4-bis(diphenyl phosphino) butane except having used 1 and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene 3.3mg (0.006mmol). The result was shown in Table 1.

[0026] It reacted like the example 1 instead of an example 51 and 4-bis(diphenyl phosphino) butane except having used 1-(1', 2-bis(diphenyl phosphino) ferro SENIRU) ethyl acetate 3.8mg (0.006mmol). The result was shown in Table 1.

[0027] It reacted like the example 1 except having not used the example 11 of a comparison, and 4-bis(diphenyl phosphino) butane. The reaction result was shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

No.	原 料	触媒	ジホスフィン	収率 (mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例 1	MAC	Ru	(1)	72.3	11.3	2.1
実施例 2	MAC	Ru	(2)	73.7	4.6	6.3
実施例 3	MAC	Ru	(3)	67.9	6.7	0.3
実施例 4	MAC	Ru	(4)	53.2	0.0	0.6
実施例 5	MAC	Ru	(5)	57.6	0.0	0.7
比較例 1	MAC	Ru	なし	11.3	0.0	1.8

[0029] It reacted like the example 1 except having used 118mg (1mmol) of succinic acids instead of the example 6 maleic acid. The result was shown in Table 2.

[0030] It reacted like the example 6 except having not used the example 21 of a comparison, and 4-bis(diphenyl phosphino) butane. The reaction result was shown in Table 2.

[0031]

[Table 2]

No.	原 料	触媒	ジホスフィン	収率 (mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例 6	S A C	R u	( 1 )	53.9	0.0	0.0
比較例 2	S A C	R u	な し	2.3	0.0	0.0

[0032]

[Effect of the Invention] Lactone can be manufactured by high activity and high yield, without performing complicated reaction actuation by making an organic diphosphine compound live together for a ruthenium catalyst in the reaction which hydrogenates dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system according to this invention.

#### CLAIMS

[Claim 1] The process of the lactone which is characterized by hydrogenating under coexistence of an organic diphosphine compound using a ruthenium catalyst in hydrogenating dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system.

[Claim 2] The process of the lactone according to claim 1 whose lactone dicarboxylic acid is gamma-butyrolactone in a maleic acid and/or a succinic acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82260

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24	X	8017-4G		
C 0 7 D 309/30	D			
313/00				

C 0 7 D 307/ 32 F  
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-228695

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) 出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72) 発明者 佐藤 晶

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名5-4-10

(54) 【発明の名称】 ラクトン類の製法

(57) 【要約】

【目的】 煩雑な反応操作を行なうことなく、原料のジカルボン酸を液相均一系で水素化し、高活性かつ高収率でラクトン類を製造する。

【構成】 ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下でマレイン酸及び／又はコハク酸を液相均一系で水素化し、 $\gamma$ -ブチロラクトンを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下で水素化することを特徴とするラクトン類の製法。

【請求項2】ジカルボン酸がマレイン酸及び／又はコハク酸で、ラクトン類がγ-ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物であるγ-ブチロラクトンの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ジカルボン酸を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、米国特許3,957,827号には、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を触媒として用い、反応温度100℃、圧力150psi(10.5kg/cm<sup>2</sup>G)で水素化する方法が、また、米国特許4,485,246号には、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ とトリエチルアミンを触媒として用い、反応温度100℃、圧力150psiで水素化する方法が、更には、特開昭64-25771号公報には、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させ、反応温度200℃、圧力30kg/cm<sup>2</sup>Gで水素化する方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許3,957,827号の方法では、触媒活性が低く、反応に長時間(10時間)を必要とする。また、米国特許4,485,246号の方法では、用いる塩化ルテニウム錯体とトリエチルアミンから生成する塩酸塩が沈殿するためその除去操作が必要であり、均一系で反応を行なう場合、反応操作が煩雑となる。更には特開昭64-25771号公報の方法では、アルゴンガス雰囲気下で触媒液を別途調製する必要があり、煩雑な反応操作を要する。そこで本発明の目的は、原料のジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、煩雑な反応操作を行なうことなく、高活性かつ高収率でラクトン類を製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、ジカルボン酸を液相均一系で水素化する反応において、ルテニウム触媒に有機ジホスフィン化合物を共存させることにより、煩雑な反応操作を必要とせず高活性で高収率を与えるラクトン類の製法を見だし本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、ジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下で水素化することを特徴とするラクトン類の製法に関するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明においては、ジカルボン酸を原料として用いる。ジカルボン酸に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸が用いられる。具体的には、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、シトラコン酸、メチルコハク酸、グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、マレイン酸、コハク酸がより好ましく用いられ、この場合にはγ-ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0008】また原料であるジカルボン酸は、水素化生成物が同じであるならば2種類以上を用いてもよく、それらはどの様な比率で混合されていてもよい。

【0009】本発明ではルテニウム触媒を用いる。ルテニウム触媒に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ビス(トリ-*n*-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム等の有機ホスフィン錯体化合物などがあげられる。

【0010】さらに、テトラカルボニルルテニウム酸ニカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサカルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。

【0011】ルテニウム触媒の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして $1 \times 10^{-6}$ から $100$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8}$ から $10$ モルの範囲がよい。

【0012】本発明は、ルテニウム触媒と共に有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴としている。ルテニウム触媒によっては、有機ジホスフィン化合物が配位するものや配位子交換するものがあるが、このような有機ジホスフィン化合物を用いてもいっように差し支えない。従って、必要に応じて反応液中でルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して使用してもよいし、また公知

3

の方法によりあらかじめルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して用いてもさしつかえない。もちろん、ルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を、単に原料と共に反応系に共存させただけでもよいことは言うまでもない。

【0013】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物は分子内にホスフィン原子が2個含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ジホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、1, 6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサン等のビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン類、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1, 1'-ビス(ジトリルホスフィノ)フェロセン、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エタノール、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)ジメチルアミノエタン等のビスジアリールホスフィノフェロセン類などがあげられる。

【0014】さらに、2, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2, 3-ブタンジオール、2, 3-O-イソプロピリデン-2, 3-ブタンジオール、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(略称: BINAP)、1-(t-ブトキシカルボニル)-ピロリジン、2-ジフェニルホスフィノメチル-ピロリジン、4-ジフェニルホスフィノ-ピロリジン等が挙げられる。このうち1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンが好ましく用いられる。またこれら有機ジホスフィン、一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0015】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物の使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して好ましくは0.1から100モル、更に好ましくは0.5から50モルの範囲で使用される。0.1モル未満では十分な添加効果が発現されないことがあり、100モルを越えると活性が著しく低下するおそれがある。

【0016】本発明の方法において、ジカルボン酸は溶媒に溶解させたのち反応に供することが好ましい。溶媒としては基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエ

4

タン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。溶媒の使用量は反応温度において原料が溶解する程度であれば全く限定されない。

【0017】本発明の方法による反応は加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流通式、回分式または半回分式のいずれの反応方法であってもよい。反応温度は通常50~230℃、好ましくは120~220℃が選ばれる。反応温度をこれより高くすると副反応生成物が増加するおそれがあり、逆に温度をこれより低くすると反応速度の点で不利になる。また水素の圧力は通常10~150kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは15~120kg/cm<sup>2</sup>Gが選ばれる。これより高压では装置上、経済上で不必要であり、これより低压では反応速度が遅くなり不利になる。

【0018】反応時間は温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため一概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常0.5時間以上が必要で、好ましくは1~8時間である。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~8時間が良い。これより長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。これより短いと高い転化率が得られないことがある。

【0019】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応がこれら実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0020】尚、実施例の表中で用いた記号は以下のとおりである。

【0021】

(原料) MAC: マレイン酸 SA

C: コハク酸

(反応生成物) GBL: γ-ブチロラクトン

BDO: 1, 4-ブタンジオール

PAC: プロピオン酸

(触媒) Ru: ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム

(ジホスフィン)

(1): 1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン

(2): 1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン

(3): R-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(略称: R-(+)-BINAP)

(4) : 1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン

(5) : 1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート

#### 実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、マレイン酸 116mg (1mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 2.9mg (0.003mmol)、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 2.6mg (0.006mmol)、テトラグライム 1mlを仕込み、系内を水素で充分置換したのち、50kg/cm<sup>2</sup>Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら200℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0022】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、水素を排気したのち反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応結果を表1に示した。

#### 【0023】実施例2

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン 2.5mg (0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。 \*

#### \*【0024】実施例3

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、R-(+)-BINAP 3.7mg (0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

#### 【0025】実施例4

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 3.3mg (0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

#### 【0026】実施例5

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート 3.8mg (0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

#### 【0027】比較例1

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いなかった以外は、実施例1と同様に反応を行った。反応結果を表1に示した。

#### 【0028】

#### 【表1】

No.	原料	触媒	ジホスフィン	収率(mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例1	MAC	Ru	(1)	72.3	11.3	2.1
実施例2	MAC	Ru	(2)	73.7	4.6	6.3
実施例3	MAC	Ru	(3)	67.9	6.7	0.3
実施例4	MAC	Ru	(4)	53.2	0.0	0.6
実施例5	MAC	Ru	(5)	57.6	0.0	0.7
比較例1	MAC	Ru	なし	11.3	0.0	1.8

#### 【0029】実施例6

マレイン酸の代わりにコハク酸 118mg (1mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示した。

#### 【0030】比較例2

※1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いなかった以外は実施例6と同様に反応を行った。反応結果を表2に示した。

#### 【0031】

#### 【表2】

No.	原料	触媒	ジホスフィン	収率(mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例6	SAC	Ru	(1)	53.9	0.0	0.0
比較例2	SAC	Ru	なし	2.3	0.0	0.0

#### 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、ジカルボン酸を液相均一系で水素化する反応において、ルテニウム触媒に有機

ジホスフィン化合物を共存させることにより、煩雑な反応操作を行なうことなく、高活性、高収率でラクトン類を製造することができる。

(5)

特開平7-82260

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

F I

技術表示箇所